

⑫ 公開特許公報(A)

平1-245853

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成1年(1989)10月2日

B 01 J 27/053

Z-6750-4G

27/24

Z-6750-4G

C 07 C 2/62

7537-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑭発明の名称 アルキル化用固体酸触媒

⑯特 願 昭63-73409

⑯出 願 昭63(1988)3月29日

- ⑰発明者 細井 提吉 埼玉県大宮市北袋町1丁目190-2 平和台マンションB-510
- ⑰発明者 岡田 輝雄 埼玉県越谷市大沢2856-1 センチュリーマンション嵯峨105号
- ⑰発明者 野島 繁 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内
- ⑰出願人 軽質留分新用途開発技術研究組合 東京都港区芝3丁目4番11号
- ⑰代理人 弁理士 内田 明 外3名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

アルキル化用固体酸触媒

2 特許請求の範囲

- (1) Ⅲ族金属および／又はⅣ族金属の水酸化物もしくは酸化物からなる担体に、Ⅱb族、Ⅴa族、Ⅵa族、Ⅶa族の群からなる少なくとも1種以上の金属またはその化合物および硫酸根もしくは硫酸根の前駆物質とを含有させ、焼成安定化してなることを特徴とするイソブタンのオレフィンによるアルキル化用固体酸触媒。
- (2) Ⅲ族金属の水酸化物もしくは酸化物がアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、Ⅳ族金属がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズから選択される少なくとも1種の金属水酸化物もしくは酸化物からなる特許請求の範囲第1項記載の固体酸触媒。
- (3) Ⅱb族が亜鉛、カドミウム、水銀、Ⅴa族が

バナジウム、ニオブ、タンタル、Ⅵa族がクロム、モリブデン、タングステン、Ⅶa族がマンガン、レニウムから選択される少なくとも1種の元素、もしくは、その化合物からなる特許請求の範囲第1項または第2項記載の固体酸触媒。

- (4) 硫酸根もしくは硫酸根の前駆物質が硫酸、硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、塩化スルフルルから選択される少なくとも1種の物質からなる特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の固体酸触媒。

- (5) 焼成安定化を400-800℃の温度で行なり特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の固体酸触媒。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はⅢ族および／又はⅣ族化合物を担体とする、強酸点を有する新規なイソパラフィン特にイソブタンのオレフィンによるアルキル化

反応用固体酸触媒に関するものである。

〔従来の技術〕

イソブタンのオレフィンによるアルキル化反応は、軽質炭化水素の重質化反応、すなわち自動車燃料に適した高オクタン価のガソリン留分への転換技術として、石油精製業界においては重要な技術であり広く実施されている。

アルキル化反応は一般に、工業的には硫酸あるいはふつ化水素酸を触媒として用いる方法がほとんどであるが、これらの方法は原料もしくは生成物および触媒とも液体である均一系反応方式であるため反応生成物と触媒の分離工程を必要とし非常に不経済である。また、廃酸処理の問題、触媒の取り扱いの困難さ、毒性あるいは腐食性の問題等があり、必ずしも工業的に十分な技術とは言えない。

〔発明が解決しようとする課題〕

前述したイソパラフィンのオレフィンによるアルキル化反応に使用している液体触媒に見られる問題を解消するため、過去においてアルキ

ル化反応に活性のある固体酸触媒の研究例が一部見られる。

例えば特開昭51-63386にはルイス酸担持グラファイト含有炭素系、特公昭57-3650には巨大網目構造の酸型カチオン交換樹脂系、U.S.P.3,251,902、4,377,721、3,655,813、特開昭51-68501には結晶性アルミノシリケートゼオライト系、あるいは特公昭59-6181、59-40056にはジルコニアおよび酸化鉄系等があげられる。しかし、これらの固体酸触媒は生成物のアルキレート収率が低い、アルキレートのオクタン価が低い、オレフィンの重合反応が併発する、あるいは活性劣化が大きい等の理由から未だ実用化には至っていない。

これらのことから、アルキル化活性の大きいかつその生成物のオクタン価の高い、また触媒寿命の長い固体酸触媒の出現がまたれている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記従来技術の問題点を解決す

るため鋭意検討した結果、アルキル化活性および選択性に優れた固体酸触媒を見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明はⅢ族および／又はⅣ族金属の水酸化物もしくは酸化物からなる担体にⅡb族、Ⅴa族、Ⅵa族、Ⅶa族の群からなる少なくとも1種以上の金属またはその化合物および硫酸根もしくは硫酸根の前駆物質とを含有させ、焼成安定化してなるインパラフィンのオレフィンによるアルキル化用固体触媒であり、該触媒はインパラフィンのオレフィンによるアルキル化反応に高活性を示し、該アルキル化反応生成物のうちオクタン価の高い炭化水素であるトリメチルペンタン(TMP)の選択性に優れているという特長を有する。

〔作用〕

本発明で用いる担体のⅢ族金属の水酸化物もしくは酸化物とは、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)から選択された少なくとも1種の金属の水酸化物も

しくは酸化物であり、Ⅳ族金属の水酸化物もしくは酸化物とはチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)およびスズ(Sn)から選択される少なくとも1種の金属の水酸化物もしくは酸化物を指すが、このうち、特にアルミニウム、スズ、ジルコニウム、チタンの水酸化物もしくは酸化物が好ましい。これらの水酸化物もしくは酸化物はⅢ族および／又はⅣ族金属塩へのアンモニア水等のアルカリ添加によつて沈殿する水酸化物、もしくは熱分解によつて生成する酸化物等、通常用いられる方法によつて得られる。

また、Ⅱb族とは亜鉛、カドミウム、水銀、Ⅴa族とはバナジウム、ニオブ、タンタル、Ⅵa族とはクロム、モリブデン、タングステン、Ⅶa族とはマンガン、レニウムから選択される少なくとも一種の元素もしくはその化合物を指すが、特に亜鉛、クロムもしくはその化合物が好ましい。これらはいずれも、通常の含浸法もしくは共沈法等の手法にて担体上に導入することが可

能である。

担持金属の担持量は、担体100重量部に対し0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部が適している。この理由は0.01重量部以下では担持金属の効果が少なく、アルキル化生成物に与える優れた選択性の特長が薄れ、20重量部以上では酸性度が低下し、反応率が低くなるという問題点があるからである。

硫酸根もしくは硫酸根の前駆物質とは、硫酸(H_2SO_4)、硫酸アンモニウム $[(NH_4)_2SO_4]$ 、亜硫酸アンモニウム $[(NH_4)_2SO_3]$ 、硫酸水素アンモニウム $[(NH_4)HSO_4]$ 、塩化スルフルル(SO_2Cl_2)等を指すが、好ましくは硫酸、硫酸アンモニウムおよび塩化スルフルルが適している。この硫酸根を含有させる方法については、一例をあげれば、乾燥したⅢ族および／又はⅣ族金属の水酸化物もしくは酸化物をその1～10重量部の0.01～10モル濃度、好ましくは0.1～5モル濃度の硫酸根含有水溶液に浸漬もしくは流下等により、接触させて処理する方法があげられ

レフィンとしては2～6個の炭素数を有するもの、好ましくは2～4個の炭素数を有するオレフィン、すなわちエチレン(C_2H_4)、プロピレン(C_3H_6)、ブテン(C_4H_8)が適している。

本発明の触媒を使用するアルキル化反応の適当な反応条件は、原料および反応方式に依存する。反応は液相において行なうのが好ましく、したがって反応圧力は1～60バールが適当である。

また、反応温度は $-40 \sim 200^\circ C$ 、好ましくは $-30 \sim 120^\circ C$ が適している。供給する原料のイソブタン／オレフィン比は5／1～500／1(重量／重量)が適当であり、オレフィン濃度が高くなり過ぎるとオレフィンの重合が多くなり、本来の目的とするアルキル化反応を阻害するおそれがある。

このようにして得られた反応生成物のアルキレートは、 C_8 成分、特にトリメチルペンタンへの選択性に著しく優れている。

本発明を以下の実施例にてさらに詳細に説明

る。

本発明によれば、担持金属、および硫酸根もしくは硫酸根の前駆物質の導入はいかなる順序で行なつてもよい。例えば、担体上に金属を導入後、硫酸根もしくは硫酸根の前駆物質を含有した処理剤にて処理する方法、あるいは硫酸根もしくは硫酸根前駆物質で処理した後、金属を導入する方法等を採用することができる。

本発明触媒を製造するに際し、金属担持後に $50 \sim 550^\circ C$ 、好ましくは $100 \sim 400^\circ C$ の温度で1～24時間空気焼成を行なつても構わないが、本発明によれば硫酸根もしくは硫酸根前駆物質による処理を行なつた後は $400 \sim 800^\circ C$ 、好ましくは $450 \sim 700^\circ C$ で0.5～10時間焼成安定化することが必要である。

上記方法で製造された触媒は、反応条件下にイソパラフィンをオレフィンと共に接触させることにより、優れたアルキル化反応活性を有する。アルキル化反応に適当なイソパラフィンとしては、イソブタン($i-C_4H_{10}$)が好ましく、オ

する。

実施例1.

市販オキソ塩化ジルコニウム($ZrOCl_2$) 2kgを純水15gに溶解させ、攪拌しながらアンモニア水をpH10になるまで徐々に滴下し、生成した水酸化ジルコニウム $[Zr(OH)_4]$ の沈殿を一昼夜熟成後、ろ過、洗浄、真空乾燥($110^\circ C$)して白色粉末約700gを得た。この白色粉末に硝酸亜鉛 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 水溶液(担体100重量部に対し、亜鉛元素に換算して0.3重量部となるような濃度)3gを含浸し、ロータリーエバポレーターを使用して蒸発乾固、乾燥、焼成($300^\circ C$)した。同様の方法で亜鉛元素で3.0および9.0重量部のものを調製した。これら3種類の担持物を1モル濃度の硫酸7g中にそれぞれ導入、過剰の硫酸をろ過した後、乾燥し $550^\circ C$ で3時間焼成して、触媒A(亜鉛0.3重量部)、触媒B(同3.0重量部)、触媒C(同9.0重量部)を得た。

ベンゼン溶媒中でのハメット指示薬を用いた

滴定法による酸強度の測定結果を表1に示す。

実施例2

実施例1と同様の方法で調製した乾燥 $Zr(OH)_4$ 60gに硝酸クロム $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 水溶液(担体100重量部に対し、クロム金属に換算して3.0重量部となる濃度)300mlを含浸し、実施例1と同様の方法で蒸発乾固、乾燥を行なった。乾燥後、直ちにブフナーローットのろ紙上に乾燥物を移し、0.5モル濃度の硫酸アンモニウム $[(NH_4)_2SO_4]$ 1gを吸引しながら流下した後、乾燥し650℃で3時間焼成し、触媒Dを得た。酸強度の測定結果を表1に示す。

実施例3

実施例1と同様の方法で調製した乾燥 $Zr(OH)_4$ 60gにメタバナシン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 水溶液、硝酸マンガン $[Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 水溶液(担体100重量部に対しバナジウム金属、マンガン金属に換算してそれぞれ1.0重量部となる濃度)300mlを含浸し実施例1と同様の方法で蒸発乾固、乾燥を行なった。乾燥後、直ちに

洗浄および乾燥して $Zr(OH)_4-Ti(OH)_4$ の複合水酸化物粉末を得た。また、市販のオキシ塩化ジルコニウム $(ZrOCl_2)$ 1000gと硝酸アルミニウム $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 500gを純水3gに溶解させた後、pH7.0になるまで NH_3 水溶液を滴下して共沈殿を生成させ、熟成、ろ過、洗浄および乾燥して $Zr(OH)_4-Al(OH)_3$ の複合水酸化物を得た。

これらの $Zr(OH)_4-Ti(OH)_4$ 、 $Zr(OH)_4-Al(OH)_3$ を実施例1と同様の方法で亜鉛を担持(亜鉛元素で1.0重量部)後、1モル濃度硫酸を含浸させ過剰の硫酸をろ過した後、乾燥し、600℃、3時間焼成して触媒H、Iを得た。酸強度の測定結果を表1に示す。

実施例6

実施例1と同様の方法で調製した乾燥 $Zr(OH)_4$ 150gを1モル濃度の硫酸800mlに導入、ろ過、乾燥後600℃で焼成した。これに硝酸亜鉛水溶液600mlを含浸し、蒸発乾固、乾燥後、550℃で3時間焼成して触媒J(亜鉛元

ブフナーローットのろ紙上に乾燥物を移し、0.5モル濃度の亜硫酸アンモニウム $[(NH_4)_2SO_3]$ 1gを吸引しながら流下した後、乾燥し600℃で3時間焼成し触媒E、Fを得た。酸強度の測定結果を表1に示す。

実施例4

市販四塩化チタン $(TiCl_4)$ 500gを氷冷した純水2gに溶解させた後、pH7.0になるまで NH_3 水溶液を滴下した沈殿を生成させ、熟成、ろ過、洗浄および乾燥して $Ti(OH)_4$ の白色粉末約150gを得た。この乾燥 $Ti(OH)_4$ を実施例1と同様の方法で亜鉛を担持(亜鉛元素で3.0重量部)後、塩化スルフルル (SO_2Cl_2) 1gを含浸し、風乾後550℃で焼成し、触媒Gを得た。酸強度の測定結果を表1に示す。

実施例5

市販のオキシ塩化ジルコニウム $(ZrOCl_2)$ 500gと四塩化チタン $(TiCl_4)$ 500gを純水2gに溶解させた後、pH7.0になるまで NH_3 水溶液を滴下して共沈殿を生成させ、熟成、ろ過、洗

浄として0.3重量部)および触媒K(同3.0重量部)を得た。酸強度の測定結果を表1に示す。

比較例1

実施例1と同様の方法で調製した乾燥 $Zr(OH)_4$ に硝酸亜鉛もしくは硝酸クロム水溶液をそれぞれ含浸し、蒸発乾固、乾燥後550℃で3時間焼成し、触媒L(亜鉛元素として0.3重量部)、触媒M(クロム元素として3.0重量部)を得た。ベンゼン溶媒中でのハメット指示薬を用いた滴定法による酸強度の測定結果を表1に示す。

比較例2

実施例1と同様の方法にて調製した乾燥 $Zr(OH)_4$ もしくは市販 $Al(OH)_3$ をそれぞれ1モル濃度の硫酸中に導入、ろ過、乾燥後550℃で3時間焼成し、触媒Nおよび触媒Oを得た。酸強度の測定結果を表1に示す。

表 1

	触 媒	調 製 法	焼成安定化温 酸 強 度	
			度℃ (時間)	(Ho)
実施例1	A	$H_2SO_4/Zn(0.3)/Zr(OH)_4$	550℃(3)	<-12.7
実施例1	B	$H_2SO_4/Zn(3.0)/Zr(OH)_4$	550℃(3)	<-12.7
実施例1	C	$H_2SO_4/Zn(9.0)/Zr(OH)_4$	550℃(3)	<-12.7
実施例2	D	$(NH_4)_2SO_4/Cr(3.0)/Zr(OH)_4$	650℃(3)	<-12.7
実施例3	E	$(NH_4)_2SO_4/V(1.0)/Zr(OH)_4$	600℃(3)	<-12.7
実施例3	F	$(NH_4)_2SO_4/Mn(1.0)/Zr(OH)_4$	600℃(3)	<-12.7
実施例4	G	$SO_2Cl_2/Zn(3.0)/Ti(OH)_4$	550℃(3)	<-12.7
実施例5	H	$H_2SO_4/Zn(1.0)/Zr(OH)_4-Ti(OH)_4$	600℃(3)	<-12.7
実施例5	I	$H_2SO_4/Zn(1.0)/Zr(OH)_4-Al(OH)_3$	600℃(3)	<-12.7
実施例6	J	$Zn(0.3)/H_2SO_4/Zr(OH)_4$	550℃(3)	<-12.7
実施例6	K	$Zn(3.0)/H_2SO_4/Zr(OH)_4$	550℃(3)	<-12.7
比較例1	L	$Zn(0.3)/Zr(OH)_4$	550℃(3)	- 3.0
比較例1	M	$Cr(0.3)/Zr(OH)_4$	550℃(3)	- 3.0
比較例2	N	$H_2SO_4/Zr(OH)_4$	550℃(3)	<-12.7
比較例2	O	$H_2SO_4/Ti(OH)_4$	550℃(3)	<-12.7

表1よりⅡa族、Ⅴa族、Ⅵa族、Ⅶa族、および硫酸根もしくは硫酸根の前駆物質を含有するⅢ族金属または／およびⅣ族金属の水酸化物もしくは酸化物を焼成安定化することによつて得られる触媒は、酸度関数(Ho)が-12.7より強い酸強度を有する固体酸触媒となつてゐることがわかる。

〔実施例1〕

実施例1～6の手法にて調製した触媒A～触媒Kを使用して固定床、加圧液相流通式でアルキル化反応を行つた。

反応方法はまず所定量の乾燥した触媒を16～28メッシュに成型してリアクターに充填した。前処理として空気を400℃、3h供給後窒気に切り換え、所定温度、所定圧力に設定する。次に窒素の供給をストップし、所定比に混合したイソブタン(1-C₄)とシス-2-ブテン(cis-2-C₄)の原料液を触媒上に所定流量にて供給する。リアクター出口液組成の分析は液サンブラーを用いることにより随時ガスクロマト

グラフにて分析し、出口リアクタ組成を経時的に求めた。

アルキル化反応の反応条件は次のとおりである。

反応温度：0℃

反応圧力：30kg/cm²G

WHSV(原料)：10h⁻¹

1-C₄/cis-2-C₄：100wt/wt

触 媒 量：10g

原料供給後1h後、50h後の生成物の分析結果を表2に示す。表2において転化率、収率および選択率はそれぞれ次の数式で定義する。

オレフィン転化率(%) =

$$\frac{(\text{原料中のオレフィンwt\%}) - (\text{リアクタ出口組成中のオレフィンwt\%})}{\text{原料中のオレフィン (wt\%)}} \times 100$$

C₅⁺収率(%) =

$$\frac{\text{リアクタ出口組成中のC}_5^+ \text{ 留分 wt\%}}{(\text{原料中のオレフィンwt\%}) - (\text{リアクタ出口組成中のオレフィンwt\%})} \times 100$$

$$C_8/C_5^+ (\%) \text{ 選択率} = \frac{\text{リアクタ出口組成中の } C_8 \text{ 留分 wt\%}}{\text{リアクタ出口組成中の } C_5^+ \text{ 留分 wt\%}} \times 100$$

$$TMP/C_8 (\%) \text{ 選択率} = \frac{\text{リアクタ出口組成中のトリメチルペンタン (TMP) wt\%}}{\text{リアクタ出口組成中の } C_8 \text{ 留分 wt\%}} \times 100$$

〔実験例2〕

比較例1および2で調製した触媒L~Oを使用して実験例1と同様の方法でアルキル化反応を行つた。結果を表2に示す。

表 2

	原料供給 1 h 後				原料供給 50 h 後			
	オレフィン 転化率 (%)	C_5^+ 収率 (%)	C_8/C_5^+ 選択率 (%)	TMP/C_8 選択率 (%)	オレフィン 転化率 (%)	C_5^+ 収率 (%)	C_8/C_5^+ 選択率 (%)	TMP/C_8 選択率 (%)
A	100	180.8	56.0	72.6	100	160.5	82.0	76.0
B	100	210.2	42.0	80.0	98.0	180.5	62.0	82.0
C	100	186.0	61.0	78.0	99.1	178.6	63.0	76.0
D	100	176.0	59.0	72.0	97.6	162.5	81.0	82.5
E	99.5	168.0	61.2	78.0	97.2	160.0	80.0	80.1
F	99.6	170.2	80.2	80.5	99.0	170.8	78.2	79.0
G	99.0	168.5	62.0	70.0	97.8	142.5	79.0	84.0
H	100.0	195.0	88.0	90.0	100.0	192.0	90.0	89.0
I	99.8	182.0	86.0	79.0	99.8	180.0	82.0	80.9
J	100.0	205.0	51.0	78.0	100.0	168.0	62.0	77.6
K	99.0	200.3	53.0	73.0	98.0	156.5	78.0	73.6
L	15.3	6.8	0	0	0.8	0	0	0
M	8.4	0	0	0	2.0	0	0	0
N	98.2	170.8	82.0	66.0	48.0	100.0	33.3	36.0
O	96.0	160.0	68.0	56.0	32.0	80.5	22.5	18.2

実施例 3

実施例 1 の手法で調製した触媒 B を使用して
種々の反応条件にて、イソブタンの cis - 2 -
ブテンによるアルキル化反応を行った。反応方
法は実施例 1 で示した方法と同様に行った。結
果を表 3 に示す。

表 3

反 応 条 件				原 料 供 給 1 h 後				原 料 供 給 50 h 後			
反応温度 (℃)	反応圧力 (kg/cm ² G)	WHSV (原料) h ⁻¹	i-C ₄ /cis-2-C ₄ (wt / wt)	オレフィン 転化率 (%)	C ₅ ⁺ 収率 (%)	C ₆ /C ₅ ⁺ 選択率 (%)	TMP/C ₆ 選択率 (%)	オレフィン 転化率 (%)	C ₅ ⁺ 収率 (%)	C ₆ /C ₅ ⁺ 選択率 (%)	TMP/C ₆ 選択率 (%)
0	10	10	100	100	146.0	55.0	70.6	98	142.0	52.8	66.5
0	30	5	80	99.0	152.0	68.2	73.6	96	142.0	65.0	62.0
0	30	10	120	99.8	165.0	70.8	68.5	97.6	162.8	68.5	63.6
50	30	10	60	98.2	142.0	56.0	73.2	98.0	138.0	54.2	68.2
80	30	5	200	100.0	128.0	58.0	78.2	98.5	126.0	54.0	74.2
-20	30	10	100	100.0	182.0	88.0	80.0	99.6	178.3	85.0	78.3

〔 発 明 の 効 果 〕

表 2、表 3 の 結 果 か ら、本 発 明 の 触 媒 は C_8 およびトリメチルペンタンの選択性に優れ、長寿命であることからアルキル化反応による高オクタン価ガソリン製造用触媒として有効であることが判明した。

代 理 人	内 田	明
代 理 人	萩 原	亮 一
代 理 人	安 西	煥 夫
代 理 人	平 石	利 子

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 9/14		7537-4H
// C 07 B 61/00	3 0 0	

⑦発 明 者 今 井 哲 也 広島県広島市西区観音新町 4 丁目 6 番 22 号 三菱重工業株式会社広島研究所内

Abstract of JP01245853

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent respective user terminals and a user information management server in a remote multilanguage multiuser communication system from assuming translation load. SOLUTION: Each of translation servers 13 translates each of various pairs of languages. Translation middleware 14 translates only a text part to be translated from a received translation original by using a translation server and obtains a translation result. A user information management server 12 transmits user data such as a user's face image, conversation voice, a chat text, and data including texts received from a user terminal 11 to other user terminals, transmits the translation original received from a data providing user terminal to the middleware 14, receives the translation result, and transmits the received result and the translation original to the data reading user terminal.